

Szakmai beszámoló

Elektrontranszfer folyamatok egyszerű modelljeinek tanulmányozása kvantum és klasszikus dinamikai módszerekkel

Témavezető: Dr. Túri László, docens, ELTE, Fizikai-Kémiai Tanszék

A kutatási program fő célkitűzése olyan egyszerű fizikai modellek elméleti vizsgálata volt, melyek közelebb vihetnek az elektrontranszfer folyamatok legalapvetőbb aspektusainak megértéséhez (K49715 és IN69707). Modellként egyetlen, vizes közegben feloldott felesleg elektron vizsgálatát terveztük. A modell választását, relatív egyszerűségén túl, az is motiválta, hogy a hidratált elektron rendszer számos fontos gyakorlati probléma megoldásában is szerepet játszhat. Az eredeti, K49715 számú kutatási terv második része, biomolekulákat körülvevő oldószer részecskék és ellenionok eloszlását modellező klasszikus sűrűségfüggő módszer kidolgozása, már túlmutat az elektrontranszfer folyamatok problematikáján. Mindazonáltal, a hidratált elektron rendszer, mint hasznos és egyszerű modell alkalmazható ezen a területen is. A probléma megoldását kvantum és klasszikus dinamikai módszerek alkalmazásával hajtottuk végre. A következőkben ismertetem a kutatási periódus alatt elvégzett munka eredményeit, s részletesen összevetem azt a munkatervben körvonalazott elképzeléseimmel.

A kutatási időszak első, nagyobb témája szorosan kapcsolódott előző OTKA pályázatomhoz. Kutatásaink során befejeztük korábban elkezdett munkánk, melyben különböző méretű és hőmérsékletű víz molekulafürt-anionok energetikai, szerkezeti és spektroszkópiai tulajdonságait vizsgáltuk kevert kvantum-klasszikus molekuladinamikai szimulációk felhasználásával. Szimulációink, majd az eredmények analízise alátámasztották, hogy a kísérletekben eddig előállított víz molekulafürt-anionokban a legmagasabb energiájú állapotot betöltő elektron (továbbiakban, a semleges molekulafürthöz kötődő *felesleg elektron*), a korábbi sejtésekkel ellentétben nem a molekulafürt belsejében, úgynevezett belső állapotban, hanem a molekulafürt felületén, felületi állapotban lokalizálódik. A felületi állapotú extra elektron inerciasugarának és kinetikus energiájának szimulációkból számított méretfüggése kiválóan reprodukálja a kísérletileg meghatározott tendenciát (az inerciasugár aszimptotikusan csökkenve, a kinetikus energia növekedve közelíti a hidratált elektronra jellemző értéket), különösen szép bizonyítékot szolgáltatva a felületi állapotok

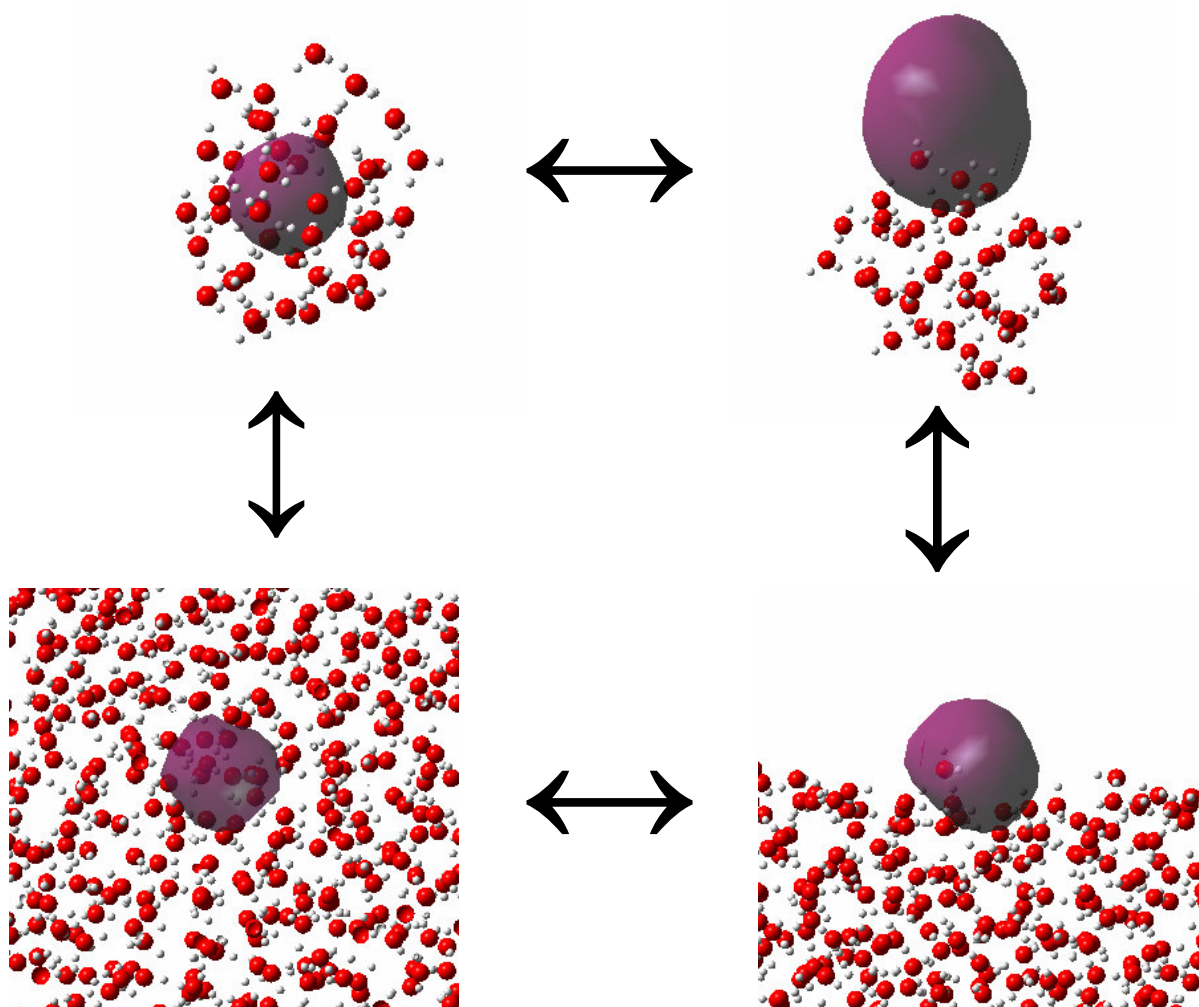
dominanciájára. A munka jelentőségét jól mutatja, hogy 2005 második felében két publikációnk született ebből a témából, egy közlemény a Science-ben,¹ valamint egy válaszcikk ugyancsak a Science-ben,² az ott megjelent technikai kommentárra. Ezek az eredmények a K49715 számú pályázat támogatásával születtek.

Ez a munka nagy visszhangot váltott ki, s a témában számos új vizsgálatot, szimulációt és kísérletet inicializált, melyek további gyors reagálást igényeltek részünkről. Ez nyilvánvalóan valamelyest megváltoztatta az eredeti projekt (K49715) fő irányait. Kezdeti eredményeink szilárd alapot biztosítottak arra, hogy az eredeti kutatási tervet egy nemzetközi együttműködést támogató kiegészítő pályázat segítségével (IN69707) kibővítsük. Munkánk középpontjában továbbra is vízmolekulák aggregátumai és egy felesleg elektron kölcsönhatásának, szerkezetének, dinamikájának vizsgálata, szimulációja állt. Ez a rendszer ugyanis fizikai tulajdonságainál fogva kiválóan alkalmas a pályázat célkitűzéseiként megjelölt elektrontranszfer folyamatok alapvető összefüggéseinek modellezésére. Azonban az is világossá vált, hogy bármely további általánosítási irány megbízható vizsgálatának szükséges előfeltétele az eddigi kísérleti észlelések kielégítő reprodukciója. Ez a felismerés olyan további vizsgálatokat tett szükségessé a víz molekulafürt-anionokkal kapcsolatban, melyeket korábban nem terveztünk. A véges méretű molekulafürt-anionok tanulmányozása mellett kísérletet tettünk a probléma két irányba történő általánosítására. Egyrészt projektünk során végtelen kiterjedésű rendszerek vizsgálatát is elkezdtük. Kutatásunk így újra kiterjesztettük a tömbfázisú hidratált elektronra, valamint a végtelen méretű víz/levegő határfelületeken stabilizálódó felesleg elektron szimulációs vizsgálatára is. Ez a két rendszer a molekulafürt-anionokban észlelt belső, illetve felületi elektronállapotú stabilizációs állapotok analógja. Kibővített kutatási terveink másik irányában, egy nemvizes oldószerből, metanolból felépülő molekulafürt anionok szimulációs vizsgálatát kezdtük el. A probléma nemvizes oldószerekre történő általánosításával betekintést nyerhetünk a molekulafürt anionok vizes közegtől eltérő fizikai tulajdonságainak mikroszkopikus részleteibe, így például a solvatáció azon lépéseibe, melyeket a vizes közeg domináns relaxációs mechanizmusa esetlegesen elfed.

A víz molekulafürt-anionok létrejöttével kapcsolatban, a felesleg elektronnak a semleges molekulafürt általi megkötésére alkalmas lokalizációs helyeinek felderítésére szimulációs vizsgálatokat végeztünk. Számításaink bizonyítják, hogy a kísérleti körülmények között a semleges molekulafürtök és lassú elektronok ütközésekor kizárólag felületi elektronállapotok jönnek létre. Az elektront a molekulafürt dipólusmomentuma stabilizálja. Az elektron kezdeti (a molekulafürt geometriai relaxációja előtti) stabilizációjának mértéke erősen korrelál a semleges molekulafürt dipólusmomentumának nagyságával, s ez megjelenik

a felesleg elektron eloszlásának sugarában. Ebből a munkából egy közleményünk jelent meg a *Journal of Chemical Physics* című folyóiratban.³

A véges méretű molekulafürt-anionok két lokalizációs módjának két különböző, végtelen méretű határeset felel meg. A felületi állapot végtelen méretre extrapolált megfelelője a víz/levegő határfelületen stabilizálódó felesleg elektron, míg a molekulafürt-anionok belső állapotai a tömbfázisú hidratált elektron állapotához tartanak a fürt méretének növelésével. A két határeset vizsgálata újabb szimulációk végrehajtását tette szükségessé. A viszonyokat a következő ábra szemlélteti. Az ábrán a piros gömbök az oxigénatomokat, a fehérek a hidrogénatomokat, míg a lila felület az elektroneloszlást (90 %-os megtalálási valószínűség) reprezentálják.



Szimulációs vizsgálatokat hajtottunk végre 300 K hőmérsékletű víz/levegő határfelületen, 200 K hőmérsékletű túlhűtött víz/levegő határfelületen, 200 K hőmérsékletű jég/levegő határfelületen és 100 K hőmérsékletű amorf jég/levegő határfelületen stabilizálódó

felesleg elektron tulajdonságainak jellemzésére. Hasonlóan a negatíván töltött molekulafürt-anionok viselkedéséhez, a hőmérséklet döntő szerepet játszik az elektron lokalizációs módjának meghatározásában. Míg a 300 K hőmérsékletű víz/levegő határfelületen a felesleg elektron a felületről lassan (\sim ps időskálán) a tömbfázis belsejébe, belső állapotba diffundál, az alacsonyabb hőmérsékletű rendszerek esetén az elektron felületi állapotban stabilizálódik. A 200 K hőmérsékletű túlhűtött víz/levegő határfelületen és a 200 K hőmérsékletű jég/levegő határfelületen relaxáló elektron egyensúlyi tulajdonságai hasonlóak egymáshoz, és kiválóan korrelálnak a 200 K hőmérsékletű molekulafürt anionok végtelen méretre történő extrapolációjával megjósolt fizikai tulajdonságokkal. Ebből a munkából egy közleményünk jelent meg a Journal of Chemical Physics című folyóiratban.⁴

A molekulafürtökre vonatkozó tanulmányainkat és a végtelen méretű rendszerekre vonatkozó munkáinkat egy nagy méretű molekulafürt-anionokra vonatkozó szimuláció sorozattal kötöttük össze. Ebben a tanulmányban vizsgálataink minden korábbi kísérleti és szimulációs munkában vizsgáltnál nagyobb, 200-8000 vízmolekulát tartalmazó rendszerre terjesztettük ki. Eredményeink konzisztenseknek bizonyultak a kísérleti eredményekkel mindkét mérettartomány irányába. A dolgozat legfontosabb eredményének az bizonyult, hogy kvantum molekuladinamikai szimulációink a nagy mérettartományban meglepően jól egyeztek a folytonos dielektrikum elméletből levezetett modell jóslataival. A munkából egy közleményünk jelent meg a Journal of Chemical Physics című folyóiratban.⁵

A két lokalizációs mód stabilitása, valamint a két mód közötti elektronátlépés szempontjából is döntő fontosságú a felesleg elektron szabadenergia-görbéjének megkonstruálása a molekulafürthöz viszonyított pozíciója függvényében. Az eddig vizsgált mérettartományból választva molekulafürtöket, esernyő potenciál mintavételezéses technikával a fürt és a felesleg elektron tömegközéppontjainak távolságát mint reakciókoordinátát követve megalkottuk az $n=45$, 200, 500 és 1000 vízmolekulából álló molekulafürt anionok szabadenergia-profilját $T=200$ K hőmérsékleten. A görbék egyértelművé teszik, hogy az $n=45$ molekulát tartalmazó fürt esetén a görbe egy minimummal rendelkezik nagy reakciókoordináta értékeknél (felületi állapot), míg az $n=200$ méretű fürtre egy felületi és egy belső állapotnak megfelelő minimumot észlelünk, melyeket egy csekély (néhány kJ/mol) magasságú gát választ el egymástól. Az $n=500$ és 1000 méretű fürtre már csak a belső állapotnak megfelelő minimumot lokalizáltuk. Szintén szabadenergia számítások segítségével (egy felesleg elektron fokozatos létrehozásával semleges fürtben, illetve egy felesleg elektron fokozatos eltávolításával fürt-anionból) meghatároztuk a belső és felületi állapotokra vonatkozó adiabatikus elektroneltávolítási energiákat. Ezek alapján

megállapítottuk, hogy $n=200$ méretnél kisebb fürtökre a felületi állapotok, míg $n=500$ mérettől nagyobb tartományokban a belső állapotok dominálnak. A belső állapotok adiabatikus elektroneltávolítási energiájából végtelen fürtméretre extrapolálva sikeresen reprodukáltuk a tömbfázisú hidratált elektron solvatációs szabadentalpiáját ($\Delta_{\text{hydr}}G = 1,7$ eV). Ebből a munkánkból publikációnk előkészítés alatt áll.⁶

A víz molekulafürt anionok tanulmányozása mellett metanol molekulafürt anionok vizsgálatát is elkezdtük a kutatási időszakban. A projekt ezen részéhez azonban mindenekelőtt egy új elektron-metanol molekula pszeudopotenciált kellett kidolgoznunk. A pszeudopotenciál az általunk alkalmazott kevert kvantumos-klasszikus szimulációs technika alapeleme. Mivel az irodalomban fellelhető korábbi potenciálok nem reprodukálták megfelelően a metanolban solvatált elektron legfontosabb fizikai tulajdonságait, ezért az új potenciál kidolgozása elkerülhetetlen lépés volt. A potenciál kidolgozása azonban sajnos majdnem két teljes évet vett igénybe. Mindazonáltal 2008 végére sikerült egy olyan modellt megalkotni, mely részben a korábbi elektron-víz-molekula potenciál paramétereit használva kiválóan reprodukálja a metanolban solvatált elektron abszorpciós spektrumát. Ebből a munkából kéziratunk előkészítés alatt áll.⁷ Folytatásképp elkezdtük változó méretű, 200 K hőmérsékletű metanol molekulafürt anionok szimulációját is. A szimulációk első eredményei biztatóak: analízisünk szerint kétféle elektron lokalizációs mód (belső és felületi felesleg elektron állapot) létezik a metanol molekulafürt anionokban is. Ezen állapotok stabilizációja azonban jelentős mértékben különbözik. Számításaink szerint a belső állapotok jóval stabilabbak, s ez összhangban van a legújabb kísérleti eredményekkel. Ezen munkánkból kéziratunk előkészítés alatt áll.⁸

A felesleg elektron vizes közegben mutatott relaxációs tulajdonságainak vizsgálatára kidolgoztunk egy új kvantummechanikai eljárást, mely a Fermi-féle aranyszabályból kiindulva gerjesztett elektronállapotok megszűnésének sebességére vonatkozó számításokat tesz lehetővé. Ezzel a munkával befejeztük az előző OTKA ciklusban megkezdett vizsgálataink, melynek során a legfontosabb egyenleteket vezettük le. Most a formalizmus konzisztens összefoglalásával, majd alkalmazásával megmutattuk, hogy az egyensúlyi, gerjesztett állapotú hidratált (és metanolban solvatált) elektron élettartama drámaian csökken a formalizmusban kulcsszerepet játszó időkorrelációs függvények kvantumos korrekciójának hatására. A kvantumosan korrigált élettartamok jóval 100 fs alatt találhatók. Eredményeink szerint tehát az egyensúlyi alapállapotból első gerjesztett állapotba juttatott elektron relaxációja során a gerjesztett állapot elektroneloszlásához adaptálódó folyadék relaxációja a domináns folyamat. A folyadék relaxációja során a két elektronállapot közötti

energiakülönbség folyamatosan csökken, s ez egyre gyorsuló elektronátmenetet okoz. A gerjesztett állapot azonban nem kerül egyensúlyba, addigra az alapállapotba történő elektronátmenet gyakorlatilag befejeződik. Ebből a munkából egy közleményünk jelent meg a *Journal of Chemical Physics* című folyóiratban.⁹

Következő tanulmányunkban az előző munka számunkra meglepő eredményeit elemeztük. Ennek során felállítottunk egy kinetikai modellt, mely az elektronátmenet mellett a folyadék relaxációjának hatását is figyelembe vette. A kinetikai modell alkalmazásával bebizonyítottuk, hogy eredményeink teljesen konzisztensek a kísérletileg észlelt gerjesztett állapotú élettartamokkal (néhány 100 fs). Ebből a munkából egy közleményünk jelent meg a *Journal of Chemical Physics* című folyóiratban.¹⁰

A Fermi-féle arany szabályból kiinduló fenti kvantálási eljárás elvileg alkalmazható minden olyan fizikai tulajdonság kiszámítására, mely időkorrelációs függvényeket tartalmaz. Egy ilyen általánosított alkalmazást hajtottunk végre a hidratált elektron spektrumának kvantumos korrekciójára. A kvantumos-klasszikus számításokból számított spektrum ugyanis nem kielégítő módon írja le az abszorpciós sáv nagy energiájú részét. Számításaink szerint a kvantumos korrekció jelentősen, bár nem teljes mértékben, javítja a nagy energiájú spektrum-szakaszt. A spektrum kvantálásának alapja a sávalakok elméletéből ismert egyenlet:

$$I(\omega) = \frac{\omega}{2\pi} (1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle \mu\mu(t) \rangle$$

A sávalakfüggvény az elektron szabadsági fok dipólusmomentuma autokorrelációs függvényét tartalmazza átlagolva az elektronállapotokra és a klasszikus fürdő konfigurációira. Ez utóbbi függvény a pozíció operátor autokorrelációs függvényéből származtatható, és szimulációinkból könnyen számítható. Ebből a munkából készült közleményünket a *Journal of Chemical Physics* című folyóiratban publikálásra elfogadták.¹¹

Az eredeti K49715 számú kutatási tervben megfogalmazott célok közül gyakorlatilag nem került sor vizsgálataim második, rövidebb témájára. A munkatervben a biológiai jelentőségű molekulákat körülvevő oldószer és ionatmoszféra hatását *klasszikus* sűrűségfukcionál segítségével reprezentáltuk volna. A munka több okból kifolyólag elakadt. Egyrészt a kutatási projekt első fele sokkal több munkát igényelt, és szerencsére sokkal több eredményt is szolgáltatott, mint azt a projekt tervezéskor gondoltuk. A negatívan töltött molekulafürtök vizsgálata, részben közreműködésünknek köszönhetően, „forró” kutatási területté vált. Ennek megfelelően ezek a munkák prioritást élveztek, s a kutatási projekt második felére egyszerűen nem maradt kapacitásunk. Időközben Daniel Borgis párhuzamosan elvégzett vizsgálataiból az is világossá vált, hogy a probléma különösképp a reális

oldószer molekulák (mint például víz) sűrűségfunkcionál módszerrel történő reprezentációja, rendkívül bonyolult feladat. Ezért a munka egyszerűsítéseként egyetlen felesleg elektront körülvevő vízfürdő leírásához kezdtünk hozzá. A modell, hidratált elektron, konzisztens kutatási projektünk első felével. A problémán jelenleg is dolgozunk, értékelhető eredményekkel azonban eddig még nem rendelkezünk.

Összefoglalva, a kutatási munkánkból nyolc, színvonalas folyóiratban megjelent folyóiratcikk, egy konferencia előadás, egy külföldi és három hazai meghívott szeminárium, egy hazai meghívott tudományos előadás, valamint két konferencia poszter született. A kutatási periódusban született munka eredményei máris kedvező fogadtatásra találtak. A pályázat ideje alatt megjelent publikációkra már eddig összesen 114 független hivatkozás érkezett. Meg kell azt is jegyeznem, hogy további munkáink (három folyóiratcikk) vannak előkészületben, melyek minden bizonnyal publikációkhoz vezetnek majd. A munka során két nemzetközi együttműködésben is részt vettem, Peter J. Rossky professzorral (University of Texas at Austin, USA) és Daniel Borgis professzorral (Université d'Evry, Franciaország). A közös munkák gyümölcsözőek voltak, s így ezek az együttműködések terveink szerint a jövőben is folytatódnak majd. A kutatási projektben sikerrel vett részt két doktori hallgató is, akik közül az egyik már megvédte Ph.D. fokozatát. Az IN69707 számú nemzetközi pályázat segítségével két hosszabb külföldi tanulmányútra is sor kerülhetett a kutatási időszakban. Doktori hallgatóm, Madarász Ádám, három hónapot, a témavezető egy hónapot töltött Peter J. Rossky professzor (University of Texas at Austin) laboratóriumában, részben a pályázat forrásaiból. A kutatási téma folytatására további OTKA pályázatot nyertem el 2008-ban. Az elnyert pályázat lehetőséget ad arra is, hogy időközben végzett Ph.D. hallgatóm, Madarász Ádám, további egy évig, mint posztdoktor dolgozhasson a projekten. A folytatás legkézenfekvőbb iránya az elektrontranszfer folyamatok vizsgálata, melyhez a negatívan töltött molekulafürtökre vonatkozó vizsgálataim kiváló kiindulási alapot nyújtanak.

A záróbeszámoló szempontjából kiemelkedő fontosságúnak ítélem meg azt a tényt, hogy a most lezárt kutatási pályázat, valamint a pályázat kiegészítéseképpen elnyert nemzetközi kiegészítő pályázat forrásaiból sikerrel alakítottuk ki a további vizsgálataink számára nélkülözhetetlen számítástechnikai háttérrel. A létrehozott számítógép két darab négyprocesszoros SuperMicro szerverből áll, melyben minden processzor négy magot tartalmaz. Ez a gép alkalmas lesz intenzív, nagy számításigényű projektek elvégzésére is mind jelenleg futó OTKA pályázatomban, mind pedig további kutatási munkáinkban.

Referenciák

- ¹ **Turi, L.**; Sheu, W.-S., Rossky, P. J. „Characterization of Excess Electrons in Water Cluster Anions by Quantum Simulations” *Science*, **2005**, *309*, 914.
- ² **Turi, L.**; Sheu, W.-S., Rossky, P. J. „Response to Comment on „Characterization of Excess Electrons in Water Cluster Anions by Quantum Simulations” *Science*, **2005**, *310*, 1769
- ³ **Turi, L.**; Madarász, Á.; Rossky, P. J. „Excess electron localization sites in neutral water clusters” *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 014308.
- ⁴ Madarász, Á.; Rossky, P. J. ; **Turi, L.** „Excess Electron Relaxation Dynamics at Water/Air Interfaces” *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 234707.
- ⁵ Madarász, Á.; Rossky, P. J. ; **Turi, L.** „Interior- and surface-bound excess electron states in large water cluster anions” *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 124319.
- ⁶ Madarász, Á.; Rossky, P. J. ; **Turi, L.** „Free energy calculations for an excess electron in water cluster anions” kézirat előkészületben.
- ⁷ Letif, M.; **Turi, L.** „A new electron-methanol molecule pseudopotential and its application for the solvated electron in methanol”, kézirat előkészületben.
- ⁸ Letif, M.; Rossky, P. J.; **Turi, L.** „Quantum molecular dynamics simulations of methanol cluster anions”, kézirat előkészületben.
- ⁹ Borgis D.; Rossky, P. J.; **Turi, L.** „Quantized time correlation function approach to nonadiabatic decay rates in condensed phase: Application to solvated electrons in water and methanol” *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 064501.
- ¹⁰ Borgis D.; Rossky, P. J.; **Turi, L.** „Nuclear quantum effects on the nonadiabatic decay mechanism of an excited hydrated electron” *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*, 174508.
- ¹¹ **Turi, L.**; Hantal, Gy.; Rossky, P. J.; Borgis D. „Nuclear quantum effects in electronically adiabatic quantum time correlation functions: Application to the absorption spectrum of a hydrated electron” *J. Chem. Phys.*, **2009**, megjelenés alatt.